

## Bibliographic Information

**Catalysts based on titanium-containing organic-inorganic hybrid materials, for epoxidation of olefins.** Weisbeck, Markus; Kraus, Harald; Wegener, Gerhard. (Bayer A.-G., Germany). PCT Int. Appl. (2000), 40 pp. CODEN: PIXXD2 WO 0074841 A1 20001214 Designated States W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM. Designated States RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, ML, MR, NE, SN, TD, TG. Patent written in German. Application: WO 2000-EP4804 20000526. Priority: DE 99-19925926. CAN 134:42568 AN 2000:881055 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
WO 2000074841	A1	20001214	WO 2000-EP4804	20000526
W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
RW: GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG				
DE 19925926	A1	20001214	DE 1999-19925926	19990608
BR 2000011349	A	20020319	BR 2000-11349	20000526
EP 1196242	A1	20020417	EP 2000-941988	20000526
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO				

## Priority Application Information

DE 1999-19925926	19990608
WO 2000-EP4804	20000526

## Abstract

The catalysts, presenting high levels of selectivity and productivity, contain Au and/or Ag particles supported on Ti-contg. org.-inorg. hybrid materials. Thus, 40.7 g Si(OEt)<sub>4</sub> in 21.1 g EtOH was treated with 3.5 g 0.1N p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H for 1 h, then with 4.0 g Ti(OBu)<sub>4</sub> for 30 min, then with 8.44 g 2,4,6,8-tetrakis[2-(hydroxydimethylsilyl)ethyl]-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane in 20.0 g EtOH, finally with 3.9 g 0.1N p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H and 3.9 g EtOH and aged 14 days to form a gel, which was washed and dried to give a catalyst support contg. 4.5% TiO<sub>2</sub>. The support was surface-treated with Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> to reach surface area 345 m<sup>2</sup>/g, ball-milled in iso-PrOH, dried, and impregnated with 0.58 wt.% Au (by use of HAuCl<sub>4</sub> in MeOH). In the continuous epoxidn. of propylene by passage over the catalyst at 150° with a feed having the compn. (vol.%) 65:15:10:10 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, propylene oxide was produced with 95% selectivity at a propylene conversion (after 50 h) of 3.4%.

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 25 926 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 23/48**  
C 07 D 301/10  
C 07 D 301/22

21 Aktenzeichen: 199 25 926.7  
22 Anmeldetag: 8. 6. 1999  
43 Offenlegungstag: 14. 12. 2000

DE 199 25 926 A 1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Weisbeck, Markus, Dipl.-Chem. Dr., 51465 Bergisch  
Gladbach, DE; Kraus, Harald, Dipl.-Chem. Dr., 51375  
Leverkusen, DE; Wegener, Gerhard, Dipl.-Chem.  
Dr., 40822 Mettmann, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 41 10 706 C1  
DE 195 45 042 A1  
EP 08 27 779 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Katalysatoren auf Basis Titan-haltiger, organisch-anorganischer Hybridmaterialien zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft geträgerte Zusammensetzungen, enthaltend Gold und/oder Silberpartikel und Ti-haltige, organisch-anorganische Hybridmaterialien, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Die katalytisch aktiven Zusammensetzungen zeigen hohe Selektivitäten und Produktivitäten.

DE 199 25 926 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft geträgerte Zusammensetzungen enthaltend Gold und/oder Silberpartikel und titanhaltige, organisch anorganische Hybridmaterialien, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysator zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Die katalytisch aktiven Zusammensetzungen zeigen hohe Selektivitäten und Produktivitäten.

Die Direktoxidation von Ethen zu Ethenoxid durch molekularen Sauerstoff ist gut bekannt und wird kommerziell zur Produktion von Ethenoxid in der Gasphase angewendet. Der typische Katalysator für diese Anwendung enthält metallisches oder ionisches Silber, eventuell noch modifiziert mit verschiedenen Promotoren und Aktivatoren. Die meisten dieser Katalysatoren enthalten einen porösen, inerten Katalysatorträger mit geringen Oberflächen wie z. B. alpha-Aluminiumoxid, auf den Silber und Promotoren aufgebracht wurden. Ein Überblick zur Direktoxidation von Ethen in Gegenwart von geträgerten Silberkatalysatoren wurde von Sachtler et al. in *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 23 (1&2), 127-149 (1981) zusammengestellt.

Es ist auch bekannt, daß diese Silberkatalysatoren und die Reaktionsbedingungen, welche sich als günstig für die Ethenoxidproduktion herausgestellt haben, zu keinen vergleichbar guten Ergebnissen in der Direktoxidation von höheren Olefinen, wie Propen, führen (US 5 763 630, US 5 703 254, US 5 760 254) und maximale Propenoxidselektivitäten von ca. 50% erreicht werden. Im allgemeinen verlaufen die Direktoxidationen dieser höheren Olefine mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase – selbst in Gegenwart von Katalysatoren – nicht unterhalb von 200°C, und es ist daher schwierig, oxidationsempfindliche Oxidationsprodukte, wie Epoxide, selektiv herzustellen, da die Folgereaktionen dieser Produkte häufig schneller als die Oxidation der eingesetzten Olefine selbst verlaufen. Ein weiteres Problem resultiert aus der Oxidationsempfindlichkeit der bei höheren Olefinen vorhandenen Allylgruppen.

Aus diesem Grunde wird in der chemischen Industrie das Propenoxid zur Zeit ausschließlich auf indirektem Wege in der Flüssigphase hergestellt.

In dem Patent US 5 623 090 wird eine Gasphasen-Direktoxidation von Propen zu Propenoxid mit relativ kleinen Propenumsätzen (0,5–1% Propenumsatz bez. auf eine 10%ige Propen-Feedkonzentration), aber Propenoxid-Selektivitäten von > 90% beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine Gold-Titandioxid-katalysierte Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff und Wasserstoff bei Temperaturen von 40–80°C. Als Katalysator wird handelsübliches Titandioxid (Anatas) verwendet, das mit nanoskaligen Goldteilchen belegt wird. Drastischere Reaktionsbedingungen wie z. B. Temperaturerhöhung auf > 100°C oder Druckerhöhung führen nicht zu Steigerung der Produktivität. Dieses Verfahren hat neben den relativ geringen Propenumsätzen den großen Nachteil, daß alle Katalysatoren mit der Zeit stark desaktivieren. Typische Halbwertszeiten bei Normaldruck und 50°C liegen bei 30–150 Minuten. Die beschriebene Temperatur- und/oder Druckerhöhung verkürzen die Halbwertszeiten weiter.

Bekannt sind außerdem Katalysatoren, bei denen Goldpartikel auf einen Träger, bestehend aus dispergierten Titanzentren auf einer anorganischen Siliziummatrix, aufgebracht werden (WO 98 00415 A1; WO 98 00414 A 1; EP 0 827 779 A1). Alle diese durch Imprägnierung mit anschließender Calcinierung erhaltenen Materialien zeigen relativ geringe Propenumsätze, sie desaktivieren mit der Zeit (typische Halbwertszeiten liegen bei 5–50 h) und können deshalb nicht in großtechnischen Anlagen eingesetzt werden.

Weiterhin sind Katalysatoren bekannt, bei denen Goldpartikel auf mikroporöse, kristalline Gerüstsilicate mit definierter Porenstruktur, in denen Silicium-Tetraederplätze isomorph durch Titan substituiert sind (z. B. TS-1, TS-2, Ti-Zeolithe wie Ti-Beta, Ti-ZSM-48 oder titanhaltige, mesoporöse Molekularsiebe wie z. B. Ti-MCM-41 oder Ti-HMS) aufgebracht werden (WO 9800413 A1). Alle diese Gold-Silikat bzw. Gold-Zeolith Strukturen zeigen zwar gute Selektivitäten, die Umsätze der Kohlenwasserstoffe und vor allem die Katalysatorstandzeiten sind für die Anwendung in der chemischen Industrie völlig unzureichend.

Die beschriebenen Verfahren zur Katalysatorpräparation sind in Bezug auf Katalysatoraktivität und -standzeit höchst unzufriedenstellend. Für technische Prozesse, die mit gering-aktiven Katalysatoren arbeiten, werden riesige Reaktoren benötigt. Geringe Katalysatorstandzeiten bedingen Produktionsausfall während der Regenerierungsphase oder verlangen nach einem redundanten, kostenintensiven Produktionsweg.

Die älteren Anmeldungen DE 199 18 431.3 und DE 199 20 753.4 beschreiben Edelmetallhaltige Ti-Si-Mischoxide als Katalysatoren zur Direktoxidation von Kohlenwasserstoffen, sowie deren Herstellung über den Sol-Gel-Prozeß. Organisch-anorganische Hybridmaterialien als Träger werden nicht offenbart.

Es ist bekannt, organisch anorganische Hybridmaterialien als Lack-Komponente einzusetzen (z. B. EP-A-743 313). Die Kombination mit Edelmetallen und Titan und deren Einsatz als Katalysator ist unbekannt.

Es ist also eine Entwicklung von neuen Katalysatoren wünschenswert, die bei exzellenten Selektivitäten hohe Aktivitäten bei technisch interessanten Standzeiten erreichen können.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, neue Katalysatoren mit hohen Aktivitäten bei gleichzeitig exzellenten Selektivitäten bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren zu entwickeln.

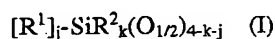
Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein technologisch einfaches Gasphasenverfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem gasförmigen Oxidationsmittel an diesen Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, welches bei hohen Aktivitäten, sehr hohen Selektivitäten und technisch interessanten Katalysatorstandzeiten zu hohen Ausbeuten und geringen Kosten führt.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, einen alternativen Katalysator zur Direkt-Oxidation von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Nachteile der bekannten Katalysatoren wenigstens teilweise zu beseitigen.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch geträgerte Zusammensetzungen enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel und titanhaltige, organisch anorganische Hybridmaterialien gelöst.

Organisch-anorganische Hybridmaterialien im Sinne der Erfindung sind organisch modifizierte amorphe Gläser, die bevorzugt in Sol-Gel-Prozessen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen meist niedermolekularer Verbindungen

entstehen und im Netzwerk verbrückende organische Gruppen enthalten. Sie weisen mindestens ein Strukturelement der Formel (I)



auf, wobei

j gleich 1, 2 oder 3 ist und

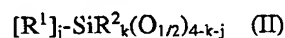
k für 0, 1 oder 2 steht und

$k+j \leq 3$

$R^1$  ein Si-Atome verbrückender  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest ist und

$R^2$  für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht.

Bevorzugt weisen die organisch-anorganischen Hybridmaterialien ein Strukturelement der Formel (II)



auf, wobei

j gleich 1 ist,

k für 0, 1 oder 2 steht und

$k+j \leq 3$

$R^1$  ein Si-Atome verbrückender  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, und

$R^2$  ein Methyl- oder Ethylrest ist.

Die Formulierung " $O_{1/2}$ " in den Formeln (I) und (II) bezeichnet verbrückenden, difunktionellen Sauerstoff, also z. B. ein Strukturelement Si-O-Si oder Si-O-Ti.

Der Alkylrest  $R^1$  in den Formeln (I) und (II) ist bevorzugt mit einem kettenförmigen, sternförmigen (verzweigten), käfigförmigen oder, besonders bevorzugt, ringförmigen Strukturelement verknüpft. Das ringförmige Strukturelement kann beispielsweise  $[-O-Si(CH_3)-]_3$  oder  $[-O-Si(CH_3)-]_4$  sein.

Unter Alkylrest werden sämtliche dem Fachmann bekannten Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Reste mit im Bereich von 1 bis 10 C-Atomen verstanden, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, i-Propylen, n-Butylen, i-Butylen, t-Butylen, n-Pentylen, i-Pentylen, neo-Pentylen, n-Hexylen, Cyclohexylen, i-Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen und Phenylen, wobei die Reste cyclisch oder als verzweigte oder unverzweigte Ketten vorliegen und gegebenenfalls substituiert sein können. Als Substituenten kommen sämtliche Reste in Frage, die nicht nachteilig mit einer Katalysatorkomponente, wie z. B. Titan oder einem Promotor reagieren, wie z. B. Alkyl-, Aryl- oder Alkoxy-Reste.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung weisen die organisch-anorganischen Hybridmaterialien eines oder mehrere der folgenden Strukturelemente auf:

- a)  $Si[(C_2H_4)Si(CH_3)_2(O_{1/2})]_4$
- b)  $cyclo\{OSi(CH_3)[(C_2H_4)Si(CH_3)_2(O_{1/2})]\}_4$
- c)  $cyclo\{OSi(CH_3)[(C_2H_4)Si(CH_3)(O_{1/2})_2]\}_4$
- d)  $cyclo\{OSi(CH_3)[(C_2H_4)Si(O_{1/2})_3]\}_4$

Die organisch-anorganischen Hybridmaterialien im Sinne der Erfindung enthalten zwischen 0,1 und 6 Gew.-% Titan, bevorzugt zwischen 0,8 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%. Das Titan liegt in oxidischer Form vor und ist bevorzugt chemisch über Si-O-Ti-Bindungen in das organisch anorganische Hybridmaterial eingebaut oder angebunden.

Die katalytische Aktivität von diesen Materialien scheint bei höheren Titangehalten nicht linear mit dem Gesamttitangehalt gesteigert werden zu können. Dies zeigte uns, daß nicht alle Titanzentren über gleiche katalytische Aktivität verfügen. Wir nehmen an, daß in aktiven Katalysatoren Titan über Heterosiloxanbindungen an Silicium gebunden ist.

Neben Titan können die erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Hybridmaterialien weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aus der Gruppe 5 des Periodensystems nach IUPAC (1985), wie Vanadium, Niob und Tantal, besonders bevorzugt Tantal, der Gruppe 8, besonders bevorzugt Fe, Metalle der Gruppe 15, wie Arsen, Antimon und Bismut, besonders bevorzugt Antimon und Metalle der Gruppe 13, wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, besonders bevorzugt Aluminium und Bor enthalten.

Diese Promotoren liegen zum größten Teil homogen, d. h. mit geringer Dömanenbildung, vor. Die eingebauten Promotoren "M" liegen in den organisch-anorganischen Hybridmaterialien hochdispers vor und sind größtenteils über Element-O-Si-Bindungen gebunden. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien läßt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil des Promotorelementes liegt im Bereich von 0,05–10%. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Promotoren eingesetzt werden. Die Promotoren werden bevorzugt in Form von im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Promotor-Vorläuferverbindungen, wie Promotorsalzen oder Promotor-organischen Verbindungen, eingesetzt.

Diese Promotoren können sowohl die katalytische Aktivität der Zusammensetzung als auch die Standzeit der Zusammensetzung bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erhöhen.

Bevorzugt werden organisch anorganische Hybridmaterialien mit großer spezifischer Oberfläche. Die spezifische Oberfläche sollte mindestens  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt im Bereich von 25–700  $\text{m}^2/\text{g}$  betragen.

Weiterhin werden organisch anorganische Hybridmaterialien mit modifizierter Oberfläche bevorzugt. Modifizierte Oberfläche im Sinne der Erfindung bedeutet, daß der Anteil der Oberflächen-Silanolgruppen durch kovalente oder koordinative Anbindung von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- und/oder fluorhaltigen Arylgruppen verringert wurde.

Die erfindungsgemäße geträgerte Zusammensetzung enthält Gold und/oder Silber auf dem organisch-anorganischen Hybridmaterial als Trägermaterial. Im katalytisch aktiven Zustand hegt Gold und/oder Silber hauptsächlich als elemen-

tares Metall (Analyse durch X-ray absorption spectroscopy) vor. Kleine Gold- und/oder Silberanteile können auch in einem höheren Oxidationszustand vorliegen. Nach TEM-Aufnahmen zu urteilen liegt der größte Anteil des vorhandenen Goldes und/oder Silbers auf der Oberfläche des Trägermaterials vor. Es handelt sich um Gold- und/oder Silbercluster im Nanometermaßstab. Bevorzugt besitzen die Goldpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 0,5 bis 15 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 nm. Bevorzugt besitzen die Silberpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 40 nm, bevorzugt 0,5 bis 10 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 7 nm.

Die Goldkonzentration sollte im Bereich von 0,005 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,08–1,5 Gew.-% Gold betragen.

Die Silberkonzentration sollte im Bereich von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 4 Gew.-% Silber betragen.

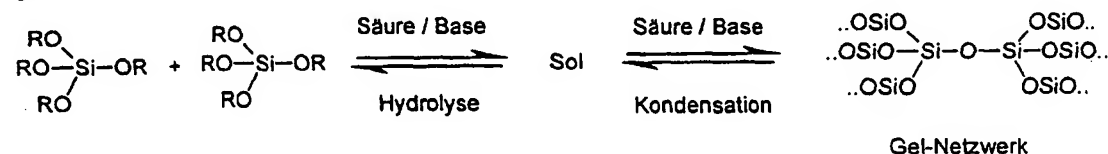
Höhere Gold- und/oder Silberkonzentrationen als die erwähnten Bereiche bewirken keine Steigerung der katalytischen Aktivität. Aus ökonomischen Gründen sollte der Edelmetallgehalt die minimal notwendige Menge zur Erlangung höchster Katalysatoraktivität betragen.

Die gestellten Aufgaben werden weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der geträgerten Zusammensetzungen enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel und Ti-haltige, organisch anorganische Hybridmaterialien.

Die Ti-haltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien werden über Sol-Gel-Prozesse hergestellt. Dies geschieht beispielsweise durch Mischen geeigneter, meist niedermolekularer Verbindungen in einem Lösungsmittel, wonach durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren (z. B. Säuren, Basen und/oder metallorganische Verbindungen) die Hydrolyse- und/oder Kondensationsreaktionen eingeleitet werden. Die Durchführung solcher Sol-Gel-Prozesse ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Geeignete niedermolekulare Verbindungen sind z. B. organisch anorganische Bindemittel, Silicium-, Titan- und Promotorprecursoren. Niedermolekular steht im Sinne der Erfindung für monomer oder oligomer.

Der Sol-Gel-Prozeß basiert auf der Polykondensation hydrolysierter, kolloidal gelöster Metallkomponentengemische (Sol) unter Bildung eines amorphen, dreidimensionalen Netzwerkes (Gel). Zur Verdeutlichung hierfür dient das nachfolgende Schema:



Geeignete Ausgangsmaterialien sind organisch anorganische Bindemittel und sämtliche dem Fachmann bekannten löslichen Titan- und Siliziumverbindungen, die als Precursor für die entsprechenden Oxide oder Hydroxide dienen können, wie die entsprechenden Alkoxide, lösliche Salze, und Titan-, bzw. Siliziumorganische Verbindungen.

Obwohl alle Salze wie z. B. Halogenide, Nitrate und Hydroxide verwendet werden können, werden die Alkoxide, z. B. Ethoxid, Propoxid usw., dieser Metalle bevorzugt.

Organisch-anorganische Bindemittel im Sinne der Erfindung sind polyfunktionelle Organosilane, z. B. polyfunktionelle Silanole und/oder Alkoxide, mit mindestens 2 über einen C1 bis C10-Alkylrest verbrückten Siliziumatomen.

Als bevorzugte organisch anorganische Bindemittel seien genannt:

- a)  $\text{Si}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$
- b)  $\text{cyclo}\{-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]\}_4$
- c)  $\text{cyclo}\{-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]_4$
- d)  $\text{cyclo}\{-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2]\}_4$
- e)  $\text{cyclo}\{-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\}_4$

Synthesen von organisch-anorganischen Bindemitteln und Verfahren zur Durchführung von Sol-Gel-Prozessen mit diesen sind beispielsweise in EP 0 743 313, EP 0 787 734 und WO 98/52992 beschrieben.

Geeignete Siliziumprecursoren sind beispielsweise Siliziumalkoxide wie z. B.  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{K}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Anstelle monomerer Alkoxide können auch deren Kondensationsprodukte verwendet werden. Kommerziell erhältlich sind z. B.  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -Kondensate. Desweiteren können auch polymere Systeme wie z. B. Poly(diethoxysiloxan) eingesetzt werden.

Geeignete Titan-Vorläuferverbindungen als katalytische Titanspezies sind aus dem Stand der Technik bekannt, wie lösliche Titansalze (z. B. Titanhalogenide, -nitrate, -sulfate), Titansalze von anorganischen oder organischen Säuren und Titansäureester.

Bevorzugt werden Titanderivate wie Tetraalkyltitanate, mit Alkylgruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl usw., oder andere organische Titanspezies wie Titanylacetylacetonat, Dicyclopentadienyltitan-dichlorid verwendet. Tetra-n-butylorthotitanat, Titanacetylacetonat, Titanocendichlorid und Titanetetrachlorid sind bevorzugte Titan-Vorläuferverbindungen. Die Titanvorläuferverbindungen können auch in Gegenwart von komplexbildenden Komponenten wie z. B. Acetylaceton oder Ethylacetoacetat eingesetzt werden.

Geeignete Promotor-Vorläuferverbindungen sind beispielsweise Promotorsalze, Promotorkomplexverbindungen, Promotor-organische Verbindungen oder Promotoralkoxide. Bevorzugt werden Alkoxidverbindungen eingesetzt.

Bevorzugte Lösemittel für den Sol-Gel-Prozeß sind Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol, Ketone wie z. B. Aceton, und Ether wie z. B. THF oder tert.-Butylmethylether.

Grundsätzlich ist jede dem Fachmann bekannte Durchführung von Sol-Gel-Prozessen zur Synthese der erfindungsgemäßen Ti-haltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien möglich. Die Generierung von -Si-O-Ti-Gruppen gelingt beispielsweise durch gleichzeitige Hydrolyse und/oder Kondensation von Si- und Ti-Precursoren, durch Umset-

zung der organisch-anorganischen Bindemittel mit Ti-Precursoren unter gegebenenfalls anschließender Zugabe der Si-Precursoren oder durch gleichzeitige Umsetzung von organisch-anorganischen Bindemitteln, Ti- und Si-Precursoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Si-Precursor in einem Lösungsmittel vorgelegt, unter Zugabe eines Katalysators mit einem Überschuss Wasser, bezogen auf die theoretisch notwendige Menge, anhydrolysiert, anschließend die Ti-Verbindung zugegeben, weiteres Wasser, gegebenenfalls mit Katalysator, zugesetzt und anschließend das organisch anorganische Bindemittel zugegeben.

Nach der Gelbildung, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, des Katalysators, der Wassermenge und der Temperatur nach wenigen Minuten bis einigen Tagen erfolgen kann; wird das Gel sofort oder nach einer Alterungszeit von bis zu 30 Tagen getrocknet. Gegebenenfalls können zur Vervollständigung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eine oder mehrere Behandlungen des feuchten und/oder bereits getrockneten Gels mit einem Überschuss an Wasser oder Wasserdampf erfolgen. Die Trocknung erfolgt bevorzugt zwischen 50 und 250°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 180°C.

Die Materialien können gegebenenfalls vor oder nach der Trocknung zu Pulvern zerkleinert werden, (z. B. durch Mahlung), oder als Formkörper eingesetzt werden.

Die Edelmetalle können in Form von Vorläuferverbindungen, wie Salzen oder organischen Komplexen oder Verbindungen während des Sol-Gel-Prozesses zugegeben werden, oder aber nach Herstellung des Gels in bekannter Weise, z. B. durch Imprägnierung oder Fällung aufgebracht werden. Gegebenenfalls schließt sich an diesen Schritt eine Oberflächenmodifizierung der Zusammensetzung an.

Die Oberflächenmodifizierung kann sowohl vor als auch nach der Edelmetallbelegung erfolgen.

Unter Modifizieren wird im Sinne der Erfindung insbesondere das Aufbringen von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen auf die Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung verstanden, wobei die Gruppen kovalent oder koordinativ an die funktionellen Gruppen (z. B. OH-Gruppen) auf der Oberfläche gebunden vorliegen. Allerdings ist auch jede andere Oberflächenbehandlung ausdrücklich im Umfang der Erfindung eingeschlossen.

Die Modifizierung erfolgt bevorzugt mit siliziumorganischen und/oder fluorhaltigen siliziumorganischen bzw. organischen Verbindungen, wobei die siliziumorganischen Verbindungen bevorzugt sind.

Als siliziumorganische Verbindungen kommen alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel in Frage, wie organische Silane, organische Silylamine, organische Silylamide und deren Derivate, organische Silazane, organische Siloxane und andere siliziumorganische Verbindungen, die selbstverständlich auch in Kombination eingesetzt werden können. Ebenfalls sind unter siliziumorganischen Verbindungen ausdrücklich auch Verbindungen aus Silizium und teil- oder perfluorierten organischen Resten subsummiert.

Spezielle Beispiele organischer Silane sind Chlorotrimethylsilan, Dichlorodimethylsilan, Chlorobromdimethylsilan, Nitrotrimethylsilan, Chlortrimethylsilan, Ioddimethylbutylsilan, Chlordimethylphenylsilan, Chlordimethylsilan, Dimethyl-n-propylchlorsilan, Dimethylisopropylchlorsilan, t-Butyldimethylchlorsilan, Tripropylchlorsilan, Dimethyloctylchlorsilan, Tributylchlorsilan, Trihexylchlorsilan, Dimethylethylchlorsilan, Dimethyloctadecylchlorsilan, n-Butyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, 3-Chlorpropyldimethylchlorsilan, Dimethoxymethylchlorsilan, Methylphenylchlorsilan, Triethoxymethylchlorsilan, Dimethylphenylchlorsilan, Methylphenylvinylchlorsilan, Benzyltrimethylchlorsilan, Diphenylchlorsilan, Diphenylmethylchlorsilan, Diphenylvinylchlorsilan, Tribenzylchlorsilan und 3-Cyanopropyldimethylchlorsilan.

Spezielle Beispiele organischer Silylamine sind N-Trimethylsilyldiethylamin, Pentafluorphenyldimethylsilylamin inklusive N-Trimethylsilylimidazole, N-t-Butyldimethylsilylimidazole, N-Dimethylethylsilylimidazole, N-Dimethyl-n-propylsilylimidazole, N-Dimethylisopropylsilylimidazole, N-Trimethylsilyldimethylamin, N-Trimethylsilylpyrrol, N-Trimethylsilylpiperidin, N-Trimethylsilylpiperidin und 1-Cyanoethyl(diethylamino)dimethylsilan.

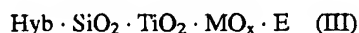
Spezielle Beispiele organischer Silylamine und ihrer Derivate sind N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid, N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, N-Trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutyramid, N-(t-butyldimethylsilyl)-N-trifluoracetamid und N,O-bis(diethylhydrosilyl)trifluoracetamid.

Spezielle Beispiele organischer Silazane sind Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, 1,3-bis(Chlormethyl)tetramethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan und 1,3-Diphenyltetramethyldisilazan.

Beispiele anderer siliziumorganischer Verbindungen sind N-Methoxy-N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, N-Methoxy-N,O-bis(trimethylsilyl)carbamate, N,O-Bis(trimethylsilyl)sulfamat, Trimethylsilyltri-fluormethansulfonat und N,N'-Bis(trimethylsilyl)urea.

Bevorzugte Silylierungsreagenzien sind Hexamethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, N-Methyl-N-(Trimethylsilyl)-2,2,2-trifluoracetamid (MSTFA) und Trimethylchlorsilan.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel und Ti-haltige, organisch-anorganische Hybridmaterialien können im getrockneten Zustand näherungsweise durch folgende empirische Formel beschrieben werden (die nach Modifizierung gebildeten Reste an der Oberfläche und gegebenenfalls unvollständig abreagierte Gruppen werden hier nicht berücksichtigt):



Hyb bedeutet in der Formel (III) die im Sol-Gel-Prozeß aus den organisch-anorganischen Bindemittel gebildeten Bestandteile, M ist ein Promotor, bevorzugt Ta, Fe, Sb, Al oder Kombinationen davon, y ist die effektiv notwendige Zahl zur Absättigung der Valenzen von M und E das Edelmetall.

Die Zusammensetzung läßt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil von Hyb kann in Gewichtsprozent zwischen 0,5 und 98% betragen. Bevorzugt liegt er zwischen 20 und 80%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 60%. Der Anteil von TiO<sub>2</sub> liegt zwischen 0,2 und 10% (entspricht 0,1 bis 6% Ti), bevorzugt zwischen 1,3 und 8,3%, besonders bevorzugt



zwischen 2,5 und 6, 7%. Der Anteil von  $\text{MO}_x$  liegt zwischen 0,06 und 12% und der Anteil von E zwischen 0,005 und 8%. Bei Gold liegt er bevorzugt zwischen 0,01% und 2%, bei Silber bevorzugt zwischen 0,1 und 4%. Der Anteil von  $\text{SiO}_2$  kann zwischen 0 und 99% variieren. Bevorzugt liegt der Anteil zwischen 10 und 80%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70%.

Überraschend haben wir gefunden, daß die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen im Vergleich zu bisher bekannten Katalysatorsystemen zur katalytischen Oxidation von Alkenen und Alkanen eine um mehrere Größenordnung höhere katalytische Aktivität und gute Katalysatorstandzeiten zeigen.

Daher stellt die Verwendung der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe und auch einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

Die nach langer Zeit teilweise desaktivierten Katalysatoren lassen sich sowohl thermisch (bis 250°C) als auch durch Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohole, oder mit verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen (z. B. 8%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Methanol-Lösung) wieder regenerieren.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann grundsätzlich auf alle Kohlenwasserstoffe angewendet werden. Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine oder Alkane verstanden, die auch Heteroatome wie N, O, P, S oder Halogene enthalten können. Die zu oxidierende organische Komponente kann acyclisch, monocyclisch, bicyclisch oder polycyclisch und kann monoolefinisch, diolefinisch oder polyolefinisch sein. Bei organischen Komponenten mit zwei oder mehreren Doppelbindungen können die Doppelbindungen konjugiert und nichtkonjugiert vorliegen. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffe oxidiert, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck niedrig genug liegt, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Isobutylene, 1-Buten, 2-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Penten, Pentan, 1-Hexen, 1-Hexan, Hexadiene, Cyclohexen, Benzol.

Die organisch-anorganischen Hybridmaterialien ermöglichen eine Art "Katalysatordesign", d. h. eine umfassende und zugleich gezielte Beeinflussung der Materialeigenschaften wie z. B. der Hydrophobizität (Polarität) und/oder der Porosität. Überraschenderweise, führt dies zu deutlich verbesserten Katalysatoren. Die Oberflächenpolaritäten wirken sich direkt auf die Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysatoren aus, z. B. kann in Nebenreaktionen gebildetes Wasser an hydrophilen Oberflächen leicht adsorbiert werden und zu unerwünschten Weiter- und Nebenreaktionen der bereits gebildeten Epoxide führen. Die Hydrophobizität dieser Materialien wird maßgeblich durch die Anzahl und Art der endständigen und vor allem verbrückenden Si-C-Bindungen bestimmt. Diese haben gegenüber anderen organischen Bindungen, wie z. B. Si-O-C-Bindungen, den zusätzlichen Vorteil, daß sie weitestgehend chemisch inert sind, d. h. gegen Hydrolyse- und Oxidationen reaktionen unempfindlich sind.

Im Gegensatz dazu ist ein gemeinsames Merkmal aller zuvor bekannten Katalysatoren das Aufbringen von Goldpartikeln auf rein anorganische Trägermaterialien. Zwar ist auch bei Ihnen durch eine nachträgliche Oberflächenmodifizierung, z. B. durch Aufbringen von endständigen Silicium-Alkylgruppen, eine Beeinflussung der Oberflächenpolarität vorstellbar, jedoch ist diese unter anderem in Abhängigkeit von der Zahl der reaktiven Gruppen an der Oberfläche (z. B. Si-OH) nur in sehr begrenztem Umfang möglich.

Die geträgerten Zusammensetzungen können hierbei in jeder beliebigen physikalischen Form für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, z. B. gemahlene Pulver, sphärische Partikel, Pellets, Extrudate, Granulate usw.

Eine bevorzugte Verwendung ist die Verwendung zur Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Olefinen, in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff und der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen. Hierbei werden selektiv aus Olefinen Epoxide, aus gesättigten sekundären Kohlenwasserstoffen Ketone und aus gesättigten tertiären Kohlenwasserstoffen Alkohole erhalten. Die Katalysatorstandzeiten liegen je nach verwendetem Edukt bei einigen Tagen, Monaten, oder länger.

Das relative molare Verhältnis von Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und optional einem Verdünnungsgas ist in weiten Bereichen variierbar.

Die molare Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in Bezug auf die Gesamtanzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird ein Überschuß von Kohlenwasserstoff, bezogen auf eingesetzten Sauerstoff (auf molarer Basis) eingesetzt. Der Kohlenwasserstoffgehalt liegt typischerweise größer 1 mol% und kleiner als 60 mol%. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgehalte im Bereich von 5–35 mol%, besonders bevorzugt von 10–30 mol% eingesetzt. Mit steigenden Kohlenwasserstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert und die Wasserstoffverbrennung gesenkt.

Der Sauerstoff kann in verschiedenster Form eingesetzt werden, z. B. molekularer Sauerstoff, Luft und Stickstoffoxid. Molekularer Sauerstoff wird bevorzugt. Der molare Sauerstoffanteil – in bezug auf die Gesamtanzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas – kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird der Sauerstoff im molaren Unterschluß zum Kohlenwasserstoff eingesetzt. Bevorzugt werden im Bereich von 1–12 mol%, besonders bevorzugt 6–12 mol% Sauerstoff eingesetzt. Mit steigenden Sauerstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist ein Sauerstoffgehalt von kleiner 20 mol% zu wählen.

In Abwesenheit von Wasserstoff zeigen die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen nur sehr geringe Aktivität und Selektivität. Bis 180°C ist die Produktivität in Abwesenheit von Wasserstoff gering, bei Temperaturen größer 200°C werden neben Partialoxidaionsprodukten große Mengen Kohlendioxid gebildet. Es kann jede bekannte Wasserstoffquelle genutzt werden, wie z. B. molekularer Wasserstoff aus Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Wasserstoff auch in einem vorgeschalteten Reaktor insitu erzeugt werden, z. B. durch Dehydrierung von Propan oder Isobutan oder Alkoholen wie z. B. Isobutanol. Der Wasserstoff kann auch als Komplex-gebundene Spezies, z. B. Katalysator-Wasserstoffkomplex, in das Reaktionssystem eingeführt werden. Der molare Wasserstoffanteil – in bezug auf die Gesamtanzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas – kann in weiten Bereichen variiert werden. Typische Wasserstoffgehalte liegen bei größer als 0,1 mol%, bevorzugt bei 5–80 mol%, besonders bevorzugt bei 10–65 mol%. Mit steigenden Wasserstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert.

Zu den essentiell notwendigen oben beschriebenen Eduktgasen kann optional auch ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Helium, Argon, Methan, Kohlendioxid oder ähnliche, sich inert verhaltende Gase, eingesetzt werden. Auch Mischungen der beschriebenen Inertkomponenten können eingesetzt werden. Der Inertkomponentenzusatz ist zum Transport der freiwerdenden Wärme dieser exothermen Oxidationsreaktion und aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten günstig. Wird der erfindungsgemäße Prozeß in der Gasphase durchgeführt, werden bevorzugt gasförmige Verdünnungskomponenten wie z. B. Stickstoff, Helium, Argon, Methan und evtl. Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Wasserdampf und Kohlendioxid sind zwar nicht völlig inert, bewirken aber bei sehr kleinen Konzentrationen (< 2 Vol.%) einen positiven Effekt.

Bei Ausführung der Erfindung in der Flüssigphase wird zweckmäßigerweise eine oxidationsstabile und thermisch stabile inerte Flüssigkeit gewählt (z. B. Alkohole, Polyalkohole, Polyether, halogenierte Kohlenwasserstoffe). Die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen sind auch in der Flüssigphase zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen geeignet. Sowohl in Gegenwart von organischen Hydroperoxiden (R-OOH) werden Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt, als auch in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff werden Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt.

Wir haben gefunden, daß die oben beschriebenen selektive Oxidationsreaktion eine große Katalysator-Struktursensitivität aufweist. Bei Vorliegen von nanodispersen Gold- und/oder Silberpartikeln in der geträgerten Zusammensetzung wurde eine Erhöhung der Produktivität zum selektiven Oxidationsprodukt beobachtet.

Das räumlich enge Zusammenspiel von Gold und/oder Silber und Titanoxid (perimetric interface) auf dem organisch-anorganischen Träger arbeitet besonders effizient, d. h. es werden exzellente Epoxidationskatalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff erhalten. Die Aktivität der Katalysatoren und die Katalysatorstandzeit läßt sich gegebenenfalls durch den Einbau kleiner Mengen Promotoren, z. B. Fremdmetalle, vor allem durch Einbau von Tantal und/oder Eisen und/oder Antimon und/oder Aluminium, weiter steigern. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich verfahrenstechnisch problemlos und kostengünstig im technischen Maßstab herstellen.

Die charakteristischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden an Hand von Katalysatorpräparationen und katalytischen Testreaktion in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Es versteht sich von selbst, daß die Erfindung nicht auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

#### Beispiele

##### Vorschrift zum Test der Katalysatoren (Testvorschrift)

Es wurde ein Metallrohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge eingesetzt, welcher mittels eines Ölthermostaten temperiert wurde. Der Reaktor wurde mit einem Satz von vier Massendurchflußregler (Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) mit Eduktgasen versorgt. Zur Reaktion wurden 0,5 g pulverförmiger Katalysator bei 150°C und 1 bar Überdruck vorgelegt. Die Eduktgase wurden von oben in den Reaktor eindosiert. Die Standardkatalysatorbelastung lag bei 4 l/g Kat./h. Als "Standardkohlenwasserstoff" wurde Propen beispielhaft ausgewählt. Zur Durchführung der Oxidationsreaktionen wurde ein mit Stickstoff angereicherter Gasstrom, nachfolgend immer als Standard-Gaszusammensetzung bezeichnet, ausgewählt:  $N_2/H_2/O_2/C_3H_6$  : 15/65/10/10%. Die Reaktionsgase wurden gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die gaschromatographische Auftrennung der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgte durch eine kombinierte FID/WLD-Methode, bei der drei Kapillarsäulen durchlaufen werden:

FID: HP-Innowax, 0,32 mm Innendurchmesser, 60 m lang, 0,25 µm Schichtdicke.

WLD: Hintereinanderschaltung von

HP-Plot Q, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 20 µm Schichtdicke HP-Plot Molsieve 5 Å, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 12 µm Schichtdicke.

##### Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial, welches oberflächenmodifiziert und nachfolgend mit Goldteilchen belegt wurde. Der Bindemittelgehalt beträgt 40% und der Titandioxidgehalt beträgt 4,5%.

40,7 g Tetraethoxysilan (195,4 mmol) und 21,1 g Ethanol (p. A.) wurden mit 3,5 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 4,0 g Tetrabutoxytitan (11,75 mmol) langsam zugegeben, die Mischung weitere 30 Minuten gerührt, eine Lösung von 8,44 g cyclo- $\{OSi(CH_3)[(C_2H_4)Si(OH)(CH_3)_2]\}_4$  (13 mmol) in 20,0 g Ethanol (p. A.) zugegeben, erneut 30 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 3,9 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser und 3,9 g Ethanol (p. A.) versetzt und schließlich stehengelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 24 h den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von ca. 14 Tagen wurde das Gel solange mit Wasser versetzt, bis keine Gasblasen- und Schlierenbildung mehr zu erkennen waren. Dabei wird das Wasser mehrfach ausgetauscht. Anschließend wurde das Produkt noch 1 Stunde in Wasser auf 60°C erwärmt, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand 8 Stunden bei 150°C getrocknet.

Der erhaltene Katalysatorträger hat eine theoretische Zusammensetzung von 40 cyclo- $\{OSi(CH_3)[(C_2H_4)Si(CH_3)_2(O_{1/2})]\}_4$ , 55,6%  $SiO_2$  und 4,5%  $TiO_2$ .

Zur Oberflächenmodifizierung wurden unter Schutzgas 20 g Pulver mit 20 g 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 200 g trockenem n-Hexan vorgelegt und unter Rühren für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand 2 mal mit je 300 ml n-Hexan gewaschen, unter Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und 4 Stunden bei 150°C getrocknet.

Die BET-Oberfläche beträgt 345 m<sup>2</sup>/g.

2,5 g titanhaltiger Träger wurden in 20 ml Methanol (Merck, p. a.) vorgelegt, mit 40 mg  $HAuCl_4 \times 3 H_2O$  (0,1 mmol, Firma Merck), gelöst in 5 ml Methanol, versetzt, mit 0,8 ml 2 n  $K_2CO_3$  auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Natri-



# DE 199 25 926 A 1

umcitratlösung zugegeben, erneut pH-Wert kontrolliert, 120 min gerührt, Feststoffabtrennung, 3 × mit je 20 ml Methanol gewaschen, 10 h bei 120°C bei Normaldruck getrocknet und 5 h bei 200°C calciniert. Der Goldgehalt des Gold-Titan-Siliciumkatalysators beträgt 0,58 Gew.-% (ICP-Analyse).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 95% über 50 h Propenumsätze von 1,5% erreicht.

## Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators analog Beispiel 1, bestehend aus einem titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial, welches oberflächenmodifiziert und nachfolgend mit Goldteilchen belegt wurde. Vor der Edelmetallbelegung wurde der Katalysatorträger gemahlen.

Zur Mahlung wurde das titanhaltige Material in Isopropanol suspendiert, in einer Kugelmühle gemahlen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Pulver 4 Stunden bei 150°C bei Normaldruck getrocknet, anschließend oberflächenmodifiziert und mit Edelmetall belegt.

In einem Test gemäß der Testvorschrift (140°C) wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 95% über 50 h Propenumsätze von 2,5% erreicht. In einem Test gemäß der Testvorschrift bei 150°C wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 95% über 50 h Propenumsätze von 3,4% erreicht.

## Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem Titan-haltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial, welches oberflächenmodifiziert und nachfolgend mit Goldteilchen belegt wurde. Die Präparation erfolgte analog Beispiel 2, aber der Bindemittelgehalt beträgt 20% und der Titandioxidgehalt beträgt 3%.

55,6 g Tetraethoxysilan (266,9 mmol) und 16,9 g Ethanol (p. A.) werden mit 4,8 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 1 Stunde gerührt. Anschließend werden 2,65 g Tetrabutoxytitan (7,78 mmol) langsam zugegeben, die Mischung weitere 30 Minuten gerührt, eine Lösung von 4,16 g cyclo-[OSi(CH<sub>3</sub>)[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>4</sub> (6,4 mmol) in 10,0 g Ethanol (p. A.) zugegeben, erneut 30 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 5,1 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser und 5,1 g Ethanol (p. A.) versetzt und schließlich stengelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 24 h den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von ca. 18 Tagen wird das Gel solange mit Wasser versetzt, bis keine Gasblasen- und Schlierenbildung mehr zu erkennen ist. Dabei wird das Wasser mehrfach ausgetauscht. Anschließend wird das Produkt noch 1 Stunde in Wasser auf 60°C erwärmt, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand 8 Stunden bei 150°C getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 21,9 g. Die BET-Oberfläche beträgt 118 m<sup>2</sup>/g.

Der erhaltene Katalysatorträger hat eine theoretische Zusammensetzung von 20% cyclo-[OSi(CH<sub>3</sub>)[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>1/2</sub>)]]<sub>4</sub>, 77% SiO<sub>2</sub> und 3% TiO<sub>2</sub>.

Der erhaltene Katalysatorträger wird anschließend oberflächenmodifiziert. Dazu werden unter Schutzgas 10 g Produkt mit 10 g 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 100 g trockenem n-Hexan vorgelegt und unter Rühren für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand 2 mal mit je 150 ml n-Hexan gewaschen, unter Vakuum von flüchtigen Bestandteile befreit und 4 Stunden bei 150°C getrocknet.

2,5 g titanhaltiger Träger wurden in 20 ml Methanol (Merck, p. a.) vorgelegt, mit 40 mg HAuCl<sub>4</sub> × 3 H<sub>2</sub>O (0,1 mmol, Firma Merck), gelöst in 5 ml Methanol, versetzt, mit 0,8 ml 2 n K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Natriumcitratlösung zugegeben, erneut pH-Wert kontrolliert, 120 min gerührt, Feststoffabtrennung, 3 × mit je 20 ml Methanol gewaschen, 10 h bei 120°C bei Normaldruck getrocknet und 5 h bei 200°C calciniert. Der Goldgehalt des Gold-Titan-Siliciumkatalysators beträgt 0,55 Gew.-% (ICP-Analyse).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 95% über 50 h Propenumsätze von 0,5% erreicht.

## Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem Titan-haltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial, welches oberflächenmodifiziert und nachfolgend mit Goldteilchen belegt wurde. Die Präparation erfolgte analog dem Beispiel 2, aber der Titandioxidgehalt beträgt 3%.

123,3 g Tetraethoxysilan (591,8 mmol) und 62,1 g Ethanol (p. A.) werden mit 10,8 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 1 Stunde gerührt. Anschließend werden 7,95 g Tetrabutoxytitan (23,3 mmol) langsam zugegeben, die Mischung weitere 30 Minuten gerührt, eine Lösung von 24,93 g cyclo-[OSi(CH<sub>3</sub>)[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>4</sub> (38,5 mmol) in 60,0 g Ethanol (p. A.) zugegeben, erneut 30 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 11,4 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser und 11,4 g Ethanol (p. A.) versetzt und schließlich stengelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 24 h den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von ca. 10 Tagen wird das Gel solange mit Wasser versetzt, bis keine Gasblasen- und Schlierenbildung mehr zu erkennen ist. Dabei wird das Wasser mehrfach ausgetauscht. Anschließend wird das Produkt noch 1 Stunde in Wasser auf 60°C erwärmt, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand 8 Stunden bei 150°C getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 63,4 g.

Der erhaltene Katalysatorträger hat eine theoretische Zusammensetzung von 40 cyclo-[OSi(CH<sub>3</sub>)[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>1/2</sub>)]]<sub>4</sub>, 57% SiO<sub>2</sub> und 3% TiO<sub>2</sub>.

Der Katalysatorträger wird anschließend oberflächenmodifiziert. Dazu werden unter Schutzgas 25 g Produkt mit 25 g 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 250 g trockenem n-Hexan vorgelegt und unter Rühren für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand 2 mal mit je 400 ml n-Hexan gewaschen, unter Vakuum von flüchtigen Bestandteile befreit und 4 Stunden bei 150°C getrocknet. Die BET-Oberfläche be-

trägt 264 m<sup>2</sup>/g.

2,5 g titanhaltiger Träger wurden in 20 ml Methanol (Merck, p. a.) vorgelegt, mit 40 mg H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> × 3 H<sub>2</sub>O (0,1 mmol, Firma Merck), gelöst in 5 ml Methanol, versetzt, mit 0,8 ml 2 n K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Natriumcitratlösung zugegeben, erneut pH-Wert kontrolliert, 120 min gerührt, Feststoffabtrennung, 3 × mit je 20 ml Methanol gewaschen, 10 h bei 120°C bei Normaldruck getrocknet und 5 h bei 200°C calciniert. Der Goldgehalt des Gold-Titan-Siliciumkatalysators beträgt 0,58 Gew.-% (ICP-Analyse).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 95% über 50 h Propenumsätze von 1,5% erreicht.

#### Beispiel 5

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial und aus den Oxiden von Silicium, Titan und Tantal, welcher oberflächenmodifiziert wurde und nachfolgend mit Goldteilchen belegt wurde.

Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2, aber 60 min nach der Zugabe von Tetrabutoxytitan wird der homogene Ansatz mit 2,4 g Ta(OEt)<sub>5</sub> (6 mmol, Firma Chempur, 99,9%ig) versetzt, 15 min gerührt und analog Beispiel 2 mit einem Carbosilanvernetzter versetzt, geliert, aufgearbeitet, modifiziert und mit Gold belegt.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94% über 50 h Propenumsätze von 2,7% erreicht.

#### Beispiel 6

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators bestehend aus einem titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial, welches oberflächenmodifiziert und nachfolgend mit Silberteilen belegt wird. Die Katalysatorherstellung erfolgte analog Beispiel 2. Anstatt mit Goldteilchen wird der Katalysatorträger mit Silberteilen belegt.

Zur Lösung von 150 mg Silbernitrat (0,97 mmol; Merck) in 25 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 2,5 g titanhaltiger Katalysatorträger zugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und 1mal mit 20 ml Methanol gewaschen. Der feuchte, weiße Feststoff wurde 3 h bei 120°C getrocknet und anschließend an der Luft 2 h bei 150°C und 5 h bei 200°C calciniert.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94% über 50 h stationäre Propenumsätze von 0,3% erreicht.

#### Beispiel 7

Trans-2-buten wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Trans-2-buten wird ein Katalysator, bestehend aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial und aus den Oxiden von Silicium, Titan und metallischem Gold verwendet. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten 2,3-Epoxybutan-Selektivitäten von 91% über 50 h Trans-2-buten-Umsätze von 2,0% erreicht.

#### Beispiel 8

Cyclohexen wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von Cyclohexen wird ein Katalysator, bestehend aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial und aus den Oxiden von Silicium, Titan und metallischem Gold verwendet. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2. Cyclohexen wird mit Hilfe eines Verdampfers in die Gasphase gebracht.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei Cyclohexenoxid-Selektivitäten von 90% über 50 h Cyclohexen-Umsätze von 1,8% erreicht.

#### Beispiel 13

1,3-Butadien wird anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von 1,3-Butadien wird ein Katalysator, bestehend aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial und aus den Oxiden von Silicium, Titan und metallischem Gold verwendet. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei Butenoxid-Selektivitäten von 85% über 40 h Butadien-Umsätze von 0,6% erreicht.

#### Beispiel 14

Propan wird anstelle von Propen als gesättigter Kohlenwasserstoff eingesetzt. Zur partiellen Oxidation von Propan wird ein Katalysator, bestehend aus einem organisch-anorganischen Hybridmaterial und aus den Oxiden von Silicium, Titan und metallischem Gold verwendet. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei Acetonselektivitäten von 80% über 40 h Propan-Umsätze von 0,4% erreicht.

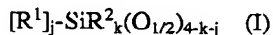
#### Patentansprüche

1. Geträgerte Zusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Gold- und/oder Silberpartikel und titanhal-

# DE 199 25 926 A 1

tige, organisch anorganische Hybridmaterialien enthalten.

2. Geträgerte Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Hybridmaterialien mindestens ein Strukturelement der Formel (I) aufweisen



auf, wobei

j gleich 1, 2 oder 3 ist und

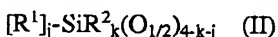
k für 0, 1 oder 2 steht und

$k + j \leq 3$

$R^1$  ein Si-Atome verbrückender  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest ist und

$R^2$  für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht.

3. Geträgerte Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Hybridmaterialien mindestens ein Strukturelement der Formel (II) aufweisen



auf, wobei

j gleich 1 ist,

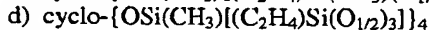
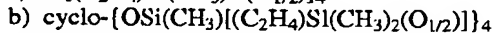
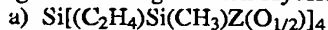
k für 0, 1 oder 2 steht und

$k + j \leq 3$

$R^1$  ein Si-Atome verbrückender  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, und

$R^2$  ein Methyl- oder Ethylrest ist.

4. Geträgerte Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Hybridmaterialien mindestens eines der folgenden Strukturelemente enthalten



5. Geträgerte Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Hybridmaterialien zwischen 0,1 und 6 Gew.-% Titan sowie gegebenenfalls weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, enthalten.

6. Geträgerte Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 0,00 und 4 Gew.-% Gold oder zwischen 0,01 und 8 Gew.-% Silber oder eine Mischung aus Gold und Silber enthalten.

7. Geträgerte Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß deren Oberfläche modifiziert wurde.

8. Verfahren zur Herstellung der geträgerten Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien über Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß organisch-anorganische Bindemittel, Silicium-, Titan- und gegebenenfalls Promotorprecursoren gemischt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Bindemittel polyfunktionelle Organosilane mit mindestens 2 über einen  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylrest verbrückten Siliciumatomen sind.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch-anorganischen Hybridmaterialien oberflächenmodifiziert werden und/oder mit Gold- und/oder Silberpartikel belegt werden, wobei das Edelmetall im Nanometermaßstab vorliegt.

12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Katalysator zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Propen zu Propenoxid oxidiert wird.

14. Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart einer oder mehrerer geträgerter Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff.